



N

PCT

## 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

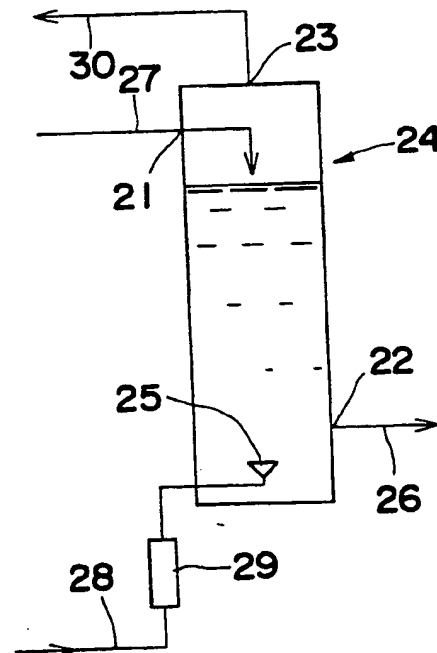
(51) 国際特許分類 5 B01D 19/00, C02F 1/20	A1	(11) 国際公開番号 WO 94/23816  (43) 国際公開日 1994年10月27日(27.10.94)
(21) 国際出願番号 PCT/JP94/00601 (22) 国際出願日 1994年4月11日(11. 04. 94)  (30) 優先権データ 特願平5/87567 1993年4月14日(14. 04. 93) JP 特願平5/243386 1993年9月29日(29. 09. 93) JP 特願平5/243387 1993年9月29日(29. 09. 93) JP  (71) 出願人(米国を除くすべての指定国について) 日本酸素株式会社(NIPPON SANSO CORPORATION)(JP/JP) 〒105 東京都港区西新橋1丁目16番7号 Tokyo, (JP) (72) 発明者; および (75) 発明者/出願人(米国についてのみ) 石原良夫(ISHIHARA, Yoshio)(JP/JP) 山崎 浩(YAMAZAKI, Hiroshi)(JP/JP) 松本 功(MATSUMOTO, Koh)(JP/JP) 〒300-33 茨城県つくば市大久保10 日本酸素株式会社内 Ibaragi, (JP) 山根すみ代(YAMANE, Sumiyo)(JP/JP) 〒408 山梨県北巨摩郡高根町下黒沢3054-3 日本酸素株式会社内 Yamanashi, (JP) (74) 代理人 弁理士 木戸一彦, 外(KIDO, Kazuhiko et al.) 〒101 東京都千代田区鍛冶町1丁目9番16号 丸石第二ビル Tokyo, (JP)		(81) 指定国 KR, US, 欧州特許(AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).  添付公開書類 国際調査報告書

(54) Title : DISSOLVED OXYGEN REDUCING APPARATUS

(54) 発明の名称 溶存酸素低減装置

## (57) Abstract

A dissolved oxygen reducing apparatus capable of supplying a liquid having an extremely small amount of dissolved oxygen. This dissolved oxygen reducing apparatus consists of a bubbling tank (24) having a liquid introduction port (21), a liquid discharge port (22) and an inert gas discharge port (23), an inert gas ejection nozzle (25) provided in the bubbling tank (24), and a liquid discharge pipe (26) joined to the liquid discharge port (22), an oxygen transmission coefficient of the bubbling tank (24) and liquid discharge pipe (26) at 25 °C being not higher than 10<sup>-9</sup> cc.cm/cm<sup>2</sup>.sec.atm.



(57) 要約

溶存酸素の極めて少ない液体を供給できる溶存酸素低減装置である。この溶存酸素低減装置は、液導入口（２１）と液導出口（２２）と不活性ガス導出口（２３）とを有するバブリング槽（２４）と、該バブリング槽（２４）内に配置した不活性ガス噴出ノズル（２５）と、前記液導出口（２２）に接続された液導出管（２６）とで構成され、前記バブリング槽（２４）及び前記液導出管（２６）は、 $25^{\circ}\text{C}$ における酸素透過係数が $10^{-9}\text{cc}\cdot\text{cm}/\text{cm}^2\cdot\text{sec}\cdot\text{atm}$ 以下である。

情報としての用途のみ

PCTに基づいて公開される国際出願のパンフレット第1頁にPCT加盟国を同定するために使用されるコード

AM	アルメニア	CZ	チェッコ共和国	KP	朝鮮民主主義人民共和国	NZ	ニュージーランド
AT	オーストリア	DE	ドイツ	KR	大韓民国	PL	ポーランド
AU	オーストラリア	DK	デンマーク	KZ	カザフスタン	PT	ポルトガル
BB	バルバドス	EE	エストニア	LI	リヒテンシュタイン	RO	ルーマニア
BE	ベルギー	ES	スペイン	LK	スリランカ	RU	ロシア連邦
BF	ブルキナファソ	FI	フィンランド	LT	リトアニア	SD	スーダン
BG	ブルガリア	FR	フランス	LU	ルクセンブルグ	SE	スウェーデン
BJ	ベナン	GA	ガボン	LV	ラトヴィア	SI	スロヴェニア
BR	ブラジル	GB	イギリス	MC	モナコ	SK	スロヴァキア共和国
BY	ベラルーシ	GE	グルジア	MD	モルドバ	SN	セネガル
CA	カナダ	GN	ギニア	MG	マダガスカル	TD	チャード
CF	中央アフリカ共和国	GR	ギリシャ	ML	マリ	TG	トーゴ
CG	コンゴ	HU	ハンガリー	MN	モンゴル	TJ	タジキスタン
CH	スイス	IE	アイルランド	MR	モーリタニア	TT	トリニダードトバゴ
CI	コート・ジボアール	IT	イタリア	MW	マラウイ	UA	ウクライナ
CM	カメルーン	JP	日本	NE	ニジェール	US	米国
CN	中国	KE	ケニア	NL	オランダ	UZ	ウズベキスタン共和国
CS	チェコスロヴァキア	KG	キルギスタン	NO	ノルウェー	VN	ベトナム

## 明 細 書

## 溶存酸素低減装置

## 技術分野

本発明は、液体中の溶存酸素を低減するための溶存酸素低減装置に関する。

## 背景技術

例えば、半導体製造工程では、半導体デバイスの洗浄処理に多量の純水を用いる。純水とは、不純物の少ない水を意味するが、現実には純水中には不純物として少量の酸素が含まれている。

前記洗浄処理に用いる純水中に酸素が含まれていると、酸素濃度が微量であっても半導体デバイスの表面に自然酸化膜を形成し、デバイス特性を劣化させる。そこで、半導体製造工程に用いる純水、即ち半導体用純水の場合には、溶存酸素の濃度を10ppb以下に低減することが望まれる。

従来、溶存酸素低減装置として真空脱気装置が多く用いられてきた。しかし、この装置では、溶存酸素濃度を100ppb程度にしか低減できないこと、装置が大型化すること、電力コストが大きく経済的でないこと等の不利があった。そこで、近時は、上記不都合のない不活性ガスバブリング法による溶存酸素低減装置が注目されるようになってきた。

前記不活性ガスバブリング法は、バブリング槽内に原水（被処理水）を流下させるとともに、該バブリング槽の下部から不活性ガスを泡状に噴出し、被処理水と不活性ガスとを気液接触させて、被処理水中の酸素ガスを不活性ガスに置換させて被処理水から酸素を除去する方法である。この場合、前記バブリング槽や液体が流れる配管は、プラスチックの一種であるポリ塩化ビニル（PVC）で形成していた。PVCは、入手の容易性、経済性、機械的強度、耐腐食性等の点で優れており、一般の水流通用配管のほとんどに用いられているものである。

前記不活性ガスバブリング法によれば、液体中の溶存酸素濃度を容易に100ppb以下に低減でき、さらに、10ppb程度まで低減することができるが、

溶存酸素濃度を10ppb以下にすることはできなかった。

一方、最近の半導体製造工程では、シリコンウェハ表面の清浄化等、特定の工程では溶存酸素濃度が10ppb以下の純水の利用が望ましい場合が出てきた。

本発明者らは、上記に鑑み種々考究した結果、意外な問題点を知った。すなわち、溶存酸素量10ppb以下の純水を製造して供給する場合、PVC製バブリング槽の槽壁や、バブリング処理後の水を供給するPVC製配管の管壁を、大気中の酸素が透過して溶存酸素量が増大することである。

前記のように、PVCは入手の容易性等の点で優れ、一般の水流通用配管の殆どに用いられているものであり、しかも、バブリング槽内は大気圧より高圧なので、バブリング槽内より低圧の大気から酸素が透過してくるとは予想していなかった。実際、溶存酸素濃度100ppb程度の純水の場合には、大気を透過して水中に侵入する酸素は検討対象外だった。しかしながら、現実には大気中の酸素が水中に侵入するので、従来の不活性ガスバブリング法では液体中の溶存酸素濃度を10ppb以下に低減することができないのが実情である。

そこで、本発明の目的は、溶存酸素の極めて少ない液体を供給できる溶存酸素低減装置を提供することにある。

#### 発明の開示

本発明の溶存酸素低減装置は、液導入口と液導出口と不活性ガス導出口とを有するバブリング槽と、該バブリング槽内に配置した不活性ガス噴出ノズルと、前記液導出口に接続された液導出管とで構成され、前記バブリング槽及び前記液導出管が、25℃における酸素透過係数が $10^{-9} \text{cc} \cdot \text{cm} / \text{cm}^2 \cdot \text{sec} \cdot \text{atm}$ 以下である。

前記溶存酸素低減装置は、前記バブリング槽の槽壁及び前記液導出管の管壁を、25℃における酸素透過係数が $10^{-9} \text{cc} \cdot \text{cm} / \text{cm}^2 \cdot \text{sec} \cdot \text{atm}$ 以下の低酸素透過材料で作ることができる。

前記低酸素透過材料としては、酸素透過係数が前記条件を満たす任意の材料を利用できるが、合成樹脂の中では、機械的強度、入手の容易性等の条件を考慮すると、現状では、ポリビニリデンフルオライド(PVDF: Poly vinylidene fl

uoride), ポリエーテルエーテルケトン (PEEK: Poly ether ether ketone) あるいはポリフェニレンサルファイド (PPS: Poly phenylene sulfide) が実用性の点で優れている。

また、本発明の前記溶存酸素低減装置は、前記バブリング槽の槽壁及び前記液導出管の管壁を、内周面に不動態化等の耐食性被覆処理を施した金属、内周面を樹脂で被覆した金属、外周面を金属で被覆した樹脂のいずれかで作ることもできる。前記不動態化等の耐食性被覆処理を施した金属としては、少なくとも内周面に、酸化膜、セラミックコーティング等を被覆したものを用いることができる。

さらに、本発明の前記溶存酸素低減装置は、前記バブリング槽の槽壁及び前記液導出管の管壁を、内壁と外壁との間に不活性ガス流路を有する二重壁で作ることもできる。

前記不活性ガス流路を前記不活性ガス導出口に連設することもできる。

本発明の溶存酸素低減装置は、上述の如く、前記バブリング槽を25℃における酸素透過係数が $10^{-9} \text{ cc} \cdot \text{cm} / \text{cm}^2 \cdot \text{sec} \cdot \text{atm}$ 以下にしたので、大気中の酸素が、バブリング槽の槽壁を透過して、液体中に溶け込むことが大幅に低減し、溶存酸素量を10ppb以下、即ち数ppb程度にすることができる。また、バブリング処理後の液体を供給する液導出管も前記同様の透過係数にしたので、数ppbの溶存酸素量を1～2時間程度保持することができ、実用性の点で効果がある。

なお、前記酸素透過係数は、所定の材料で形成した板の両側に特定のガス、本発明の場合は酸素ガスを配置し、酸素ガスに濃度差をつけて酸素の透過量を測定したものであり、ガス対ガスの状態で測定されたものである。したがって、本発明で用いている酸素透過係数の数値は、液体対大気の状態での値ではない。また、従来は、バブリング槽内の液体への大気からの酸素ガスの透過は検討対象外だったので、当然ながら、液体対大気の関係における酸素透過係数は知られていない。

そこで、本発明は、種々考究した結果、ガス対ガスの状態で測定されている酸素透過係数を用いて、所定の酸素透過係数を有する材料を装置の構成部材に用いることにより完成したものである。

すなわち、低酸素透過材料として用いる前記PVDF, PEEK, PPSは、

酸素透過係数が、 $25^{\circ}\text{C}$ において $10^{-9}\text{cc}\cdot\text{cm}/\text{cm}^2\cdot\text{sec}\cdot\text{atm}$ 以下であり、本発明が目的とする溶存酸素の極めて少ない液体、例えば超純水を得るための材質として実用的であることが実験によっても判明した。

また、金属は酸素透過性が殆どなく、低酸素透過材料として望ましい。ところが、金属は、水との接触により、水中に有害なイオンを放出するので、半導体用純水の場合には、イオンが水中に溶け込まないようにする必要がある。このため、前記バブリング槽の槽壁及び前記液導出管の管壁に金属を用いる場合は、内周面に不動態化等の耐食性被覆処理を施すかあるいは内周面を樹脂で被覆する。

前記耐食性被覆処理を施した金属としては、例えば、酸化膜を形成したステンレス、チタン、アルミニウム等を挙げることができる。内周面に樹脂を被覆した金属としては、各種金属にて所定形状に形成した槽や管の少なくとも内周面に耐水性を有する合成樹脂等をコーティングしたもの、例えば、ステンレス製管の内周面にPVCをコーティングしたものを挙げることができる。

さらに、外周面を金属で被覆した樹脂を用いることも、酸素の透過量を低減するために有効である。外周面に金属を被覆した樹脂としては、例えば、PVC製管の外周面に周知の金属メッキを施したものを挙げることができる。

なお、これらの各種材料は、装置全体を一種類の材料で形成してもよく、各部に適当な材料を使い分けてもよい。

上記のように、低酸素透過材料でバブリング槽や液導出管を作ることにより、槽壁や管壁を透過する酸素量を低減でき、前述のような溶存酸素濃度 $10\text{ppb}$ 以下の液体を得ることができ、しかも、バブリングする不活性ガス量の低減も図れる。その結果、効率よく溶存酸素濃度を低減でき、より安価に超純水等の溶存酸素の極めて少ない液体を供給することが可能となる。また、バブリングする不活性ガス量の低減や装置構成の簡略化が図れ、設備コストや運転コストの低減とともに、溶存酸素を低減した液の使用先での信頼性も向上できる。

前記バブリング槽の槽壁及び前記液導出管の管壁を、内壁と外壁との間に不活性ガス流路を有する二重壁で形成した場合は、バブリング槽及び配管の周囲が不活性ガスでシールされるので、バブリング槽及び配管の周囲の酸素分圧を低くでき、バブリング槽や配管を形成する材料を透過する酸素量を低減できる。これに

より、溶存酸素濃度 1 p p b 以下の液体を供給することも可能となる。また、バブリングに使用した後の不活性ガスをシールガスとして用いることにより、不活性ガス量の低減が図れる。したがって、安価で一般的な材料で装置を構成しても、槽や配管を構成する材料を透過して液中に侵入する酸素量を低減でき、使用先における液体の溶存酸素量を大幅に低減することができる。

次に、従来のバブリング法では、バブリング槽内を流下する液体の流速が最大でも 1 c m / 秒程度であるため、液体が層流状態で流下していた。このため、これが溶存酸素低減効果を損なっていることが判明した。

そこで、本発明の溶存酸素低減装置は、前記バブリング槽内を流下する純水の流速を、1. 6 ~ 9. 0 c m / 秒の範囲に設定する。これにより、前記バブリング槽内を流れる純水のレイノルズ数が 2 3 0 0 以上の乱流遷移領域となり、前記バブリング槽内を上昇する不活性ガスとの接触効率が上昇し、溶存酸素濃度を 1 0 p p b 以下にまで除去することができる。なお、流速が 9. 0 c m / 秒を越えると、不活性ガスの気泡が水流に同伴されてしまいバブリング法としては好ましくない。

なお、以上の説明で用いた液体とは、通常は純水を意味するが、本発明は、純水だけでなく、各種薬液、処理液にも利用することができる。

#### 図面の簡単な説明

図 1 は、本発明の溶存酸素低減装置の一実施例を示す模式図。

図 2 は、図 1 に示す溶存酸素低減装置を 4 つ直列に設けた実施例を示す模式図。

図 3 は、図 2 に示す溶存酸素低減装置における気液比と溶存酸素濃度の関係を示す図。

図 4 は、本発明の溶存酸素低減装置の他の実施例を示す模式図。

図 5 は、図 4 に示す溶存酸素低減装置の変形例を示す模式図。

図 6 は、図 4 に示す溶存酸素低減装置のバブリング槽を 4 塔にした場合の気液比と溶存酸素濃度の関係を示す図。

図 7 は、図 1 に示す溶存酸素低減装置における純水の流速と酸素の除去効率との関係を示す図。

図8は、図1に示す溶存酸素低減装置における原水及びバブリング処理済水の溶存酸素濃度と水の流速との関係を示す図である。

#### 発明を実施するための最良の形態

以下、本発明の実施例を図面に基づいて説明する。

図1は、本発明の一実施例を示す模式図である。本実施例の溶存酸素低減装置20は、液導入口21と液導出口22と不活性ガス導出口23とを有するバブリング槽24と、該バブリング槽24内に配置した不活性ガス噴出ノズル25と、前記液導出口22に接続された液導出管26とで構成されている。符号27は液導入管、28は前記不活性ガス噴出ノズル25へ不活性ガスを供給するバブリング用不活性ガス導入管、29は流量調節器、30は不活性ガス導出管である。

前記バブリング槽24及び前記液導出管26は、25℃における酸素透過係数が $10^{-9} \text{ cc} \cdot \text{cm} / \text{cm}^2 \cdot \text{sec} \cdot \text{atm}$ 以下になるように形成されている。

原液は、前記液導入管27から前記バブリング槽24内に導入される。前記バブリング槽24内に導入された原液は、前記不活性ガス噴出ノズル25から噴出する不活性ガスの微細な気泡と向流接触して溶存酸素が低減する。溶存酸素が低減した処理済の液体は、前記液導出管26から使用先に供給される。液体中から取り出された酸素を同伴した不活性ガスは、前記不活性ガス導出管30から導出される。

前記バブリング槽24及び前記液導出管26を、25℃における酸素透過係数が $10^{-9} \text{ cc} \cdot \text{cm} / \text{cm}^2 \cdot \text{sec} \cdot \text{atm}$ 以下になるように形成するには、前記バブリング槽24の槽壁及び前記液導出管26の管壁を、25℃における酸素透過係数が $10^{-9} \text{ cc} \cdot \text{cm} / \text{cm}^2 \cdot \text{sec} \cdot \text{atm}$ 以下の低酸素透過材料で作る。あるいは、これら槽壁及び管壁を、内周面に不動態化等の耐食性被覆処理を施した金属、内周面を樹脂で被覆した金属、外周面を金属で被覆した樹脂のいずれかで作る。

前記低酸素透過材料としては、前記PVDF、PEEK、PPS等を用いることができる。

次に、図2により、前記バブリング槽24を4塔直列に設けた溶存酸素低減装



置 31 について説明する。

この溶存酸素低減装置 31 は、例えば半導体用純水の製造に用いるものである。

符号 24 a, 24 b, 24 c, 24 d は、夫々バブリング槽である。これら 4 塔のバブリング槽は、純水導入口 21 a, 21 b, 21 c, 21 d と純水導出口 22 a, 22 b, 22 c, 22 d と不活性ガス導出口 23 a, 23 b, 23 c, 23 d とを夫々有している。該バブリング槽 24 a, 24 b, 24 c, 24 d 内には、バブリング用の不活性ガス噴出ノズル 25 a, 25 b, 25 c, 25 d が夫々配置されている。前記純水導出口 22 a, 22 b, 22 c, 22 d には、純水導出管 26 a, 26 b, 26 c, 26 d が接続されている。符号 27 a, 27 b, 27 c, 27 d は夫々純水導入管で、純水導入管 27 b は純水導出管 26 a に、純水導入管 27 c は純水導出管 26 b に、純水導入管 27 d は純水導出管 26 c に夫々接続している。28 a, 28 b, 28 c, 28 d はバブリング用不活性ガス導入管で、不活性ガス導入主管 32 から夫々分岐している。29 a, 29 b, 29 c, 29 d は流量調節器、30 a, 30 b, 30 c, 30 d はバブリング用不活性ガス導出管で、不活性ガス導出主管 33 に夫々接続している。

本実施例の溶存酸素低減装置 31 では、各バブリング槽 24 a ~ 24 d、純水導出管 26 a ~ 26 d 及び純水導入管 27 b ~ 27 d は、前記低酸素透過材料である P V D F で形成されている。

このように、バブリング処理後の純水が流れる部分の材質を P V D F 等の低酸素透過材料とすることにより、従来の P V C を用いた場合に比べて、最終の第 4 バブリング槽 24 d から純水導出管 26 d に導出される処理済の純水中の溶存酸素量を大幅に低減することが可能になり、また、窒素ガス等の不活性ガスの使用量の低減や装置の小型化も図ることができる。

各バブリング槽 24 a ~ 24 d の上部に設けられる純水導入口 21 a ~ 21 d は、第 1 バブリング槽 24 a から第 4 バブリング槽 24 d に対して順次低い位置に設けられ、円滑に流れるようになっている。

前記純水導入管 27 a から供給された原水である純水は、第 1 バブリング槽 24 a の上部に導入されてバブリング処理された後、該第 1 バブリング槽 24 a の底部から第 2 バブリング槽 24 b の上部に導入され、順次前段のバブリング槽の

底部から次段のバブリング槽の上部に導入されて連続的に4段階のバブリング処理が行われる。バブリング処理が終了した処理済の純水は、第4バブリング槽24dの底部から純水導出管26dに導出され、次の工程に送られる。

一方、溶存酸素を除去するために供給される不活性ガス、例えば窒素ガスは、所定圧力で不活性ガス導入主管32から各バブリング槽毎に設けられたバブリング用不活性ガス導入管28a~28dに夫々分岐され、各流量調節器29a~29dにより流量を調節された後、各不活性ガス噴出ノズル25a~25dから各バブリング槽の純水中に噴出する。純水中に噴出した窒素ガスは、微細な気泡になって純水中を上昇し、純水中の溶存酸素を同伴して槽頂部の各不活性ガス導出管30a~30dを介して不活性ガス導出主管33から排出される。

図3は、図2に示される溶存酸素低減装置31により、溶存酸素濃度7000ppbの原水を処理した実験結果を示すものである。窒素ガス量と処理水量の比率（気液比=窒素 $[\text{Nm}^3/\text{時}]$ /水 $[\text{m}^3/\text{時}]$ 、ここで、 $\text{Nm}^3$ は0℃、1気圧状態での体積を示す。以下同じ。）に対する各バブリング槽24a~24dの純水導出口22a~22dの溶存酸素濃度を表している。使用した窒素ガス中の酸素濃度は20ppbである。なお、溶存酸素の測定器には、Orbisphere (Model 2713)を用いた。

この図から明らかなように、気液比が0.6の場合では、第3バブリング槽24cの純水導出口22cから溶存酸素量10ppb以下の水が得られることがわかる。また、気液比0.3の場合でも、第4バブリング槽24dの純水導出口22dから溶存酸素量10ppb以下の純水が得られる。なお、PVCで製作した従来の溶存酸素低減装置を同条件で操作した場合は、気液比0.3の場合では、第4バブリング槽の純水導出口の溶存酸素濃度は約50ppbであった。また、従来の溶存酸素低減装置で、第4バブリング槽の純水導出口の溶存酸素濃度を10ppb以下にするための気液比は、0.65であった。

このように、不活性ガスのバブリングにより純水中の溶存酸素を低減する装置において、槽壁及び管壁を通して該装置内に侵入する酸素量が、不活性ガスのバブリングによって除去される酸素量未満となるように、該装置を構成するバブリング槽の槽壁及び前記純水導出管の管壁を、それぞれ25℃における酸素透過係

数が $10^{-9} \text{ cc} \cdot \text{cm} / \text{cm}^2 \cdot \text{sec} \cdot \text{atm}$ 以下の低酸素透過材料で製作することにより、少ない不活性ガス量で効率よく溶存酸素を除去することができ、例えば、半導体用純水中の溶存酸素量を容易に10ppb以下にすることができる。

なお、上記実施例では、窒素ガスを用いて純水中の溶存酸素を低減する例を挙げて説明したが、アルゴンやヘリウム等、他の不活性ガスを用いることも可能である。また、バブリングに用いる不活性ガス中の酸素濃度を低くすれば、不活性ガスが持ち込む酸素量の減少により、溶存酸素濃度を更に低減することが可能である。例えば、酸素濃度が100ppb以下の窒素ガスを用いることにより、溶存酸素濃度1ppb以下の超純水を容易に得ることができる。一方、槽壁及び管壁を厚くすることによっても同様の効果が得られるが、槽壁及び管壁の厚みを増すと、装置が大型化し、装置コストが増大するので、経済面から考慮すると得策ではない。

また、バブリング槽を複数設けた場合、上記のように全てのバブリング槽や配管部分を25℃における酸素透過係数が $10^{-9} \text{ cc} \cdot \text{cm} / \text{cm}^2 \cdot \text{sec} \cdot \text{atm}$ 以下にすることなく、下流側のバブリング槽や配管部分のみだけでも、従来より溶存酸素濃度が低い液を得ることが可能である。

図4は、本発明の溶存酸素低減装置の他の実施例を示す模式図であ、例えば半導体用純水の製造に用いるものである。

溶存酸素低減装置40は、2塔のバブリング槽44a、44bを備えている。これら2塔のバブリング槽44a、44bは、純水導入口41a、41bと純水導出口42a、42bと不活性ガス導出口43a、43bとを夫々有している。該バブリング槽44a、44b内には、純水バブリング用の不活性ガス噴出ノズル45a、45bが夫々配置されている。前記純水導出口42a、42bには、純水導出管46a、46bが接続されている。符号47a、47bは夫々純水導入管で、純水導入管47bは純水導出管46aに接続している。

前記バブリング槽44a、44bの槽壁、前記純水導出管46a、46bの管壁及び前記純水導入管47bの管壁は、内壁54と外壁55との間に不活性ガス流路56を有する二重壁で形成されている。

前記不活性ガス流路５６には、シール用不活性ガス導入管５７ａ、５７ｂからシール用不活性ガスが導入される。該シール用不活性ガス導入管５７ａ、５７ｂ及びバブリング用不活性ガス導入管４８ａ、４８ｂは、不活性ガス導入主管５２から夫々分岐しており、これらの導入管には流量調節器５８ａ、５８ｂ、４９ａ、４９ｂが設けられている。バブリング用不活性ガス導出管５０ａとシール用不活性ガス導出管５９ａ及びバブリング用不活性ガス導出管５０ｂとシール用不活性ガス導出管５９ｂとは夫々合流し、不活性ガス導出主管５３に接続している。

前記溶存酸素低減装置４０は、前記バブリング槽４４ａ、４４ｂ、前記純水導出管４６ａ、４６ｂ及び前記純水導入管４７ｂの内壁５４を、バインディング剤中の不純物を低減したクリーンポリ塩化ビニル（Ｃ－ＰＶＣ）で形成している。また、外壁５５は安価な通常のポリ塩化ビニル（ＰＶＣ）で形成されている。

第２バブリング槽４４ｂの上部に設けられる純水導入口４１ｂは、第１バブリング槽４４ａの上部に設けられる純水導入口４１よりも低い位置に設けられている。

前記溶存酸素低減装置４０は、前記不活性ガス流路５６にシール用不活性ガス、例えば、窒素ガスを導入して該流路５６内の酸素濃度を低くしている。即ち、不活性ガス導入主管５２から夫々分岐した窒素ガスは、流量調節器５８ａ、５８ｂで流量を調節されて、シール用不活性ガス導入管５７ａ、５７ｂから前記不活性ガス流路５６に導入される。該流路５６に導入された窒素ガスは、該流路５６内を流れて外壁５５を透過した酸素を同伴しながらシール用不活性ガス導出管５９ａ、５９ｂを介して不活性ガス導出主管５３から排出される。したがって、前記流路５６に窒素ガスが流れている間は、該流路５６内の酸素分圧が極めて低くなり、内壁５４を透過して処理中及び処理済の純水中に混入する酸素量を低減できる。

前記純水導入管４７ａから供給された原水である純水は、前記実施例と同様に、両バブリング槽４４ａ、４４ｂ内で順次バブリング処理された後、前記純水導出管４６ｂから使用先に送られる。

なお、前記純水導出管４６ｂの前記不活性ガス流路５６を流れる不活性ガスは、該管４６ｂの終端部等から排出すればよい。この純水導出管４６ｂが長い場合に

は、該管46bの適当な位置に不活性ガスの導入口と導出口とを設けておくことが好ましい。

上述のように、前記バブリング槽44a、44b、前記純水導出管46a、46b及び前記純水導入管47bの周囲を、窒素ガス等の不活性ガスでシールすることにより、大気から透過して純水中に混入する酸素量を低減し、純水中の溶存酸素量の増大を防止できるので、溶存酸素量1ppb以下の純水を得ることができる。

また、バブリング槽や配管を形成する材料及び外槽を形成する材料として、一般的なC-PVCやPVCを用いることができるので、装置の製造価格も低く抑えることができる。また、バブリング用不活性ガスの使用量の低減や装置の小型化も図ることができる。

図5は、図4に示す溶存酸素低減装置の変形例を示す模式図である。したがって、図4に示す実施例と同一要素のものには同一符号を付して、その詳細な説明は省略する。

この溶存酸素低減装置60は、バブリング槽44a、44bでバブリング処理に用いた後の不活性ガスを不活性ガス流路56に導入してシール用ガスに使用するものである。

このため、前記バブリング槽44a、44b頂部のバブリング用不活性ガス導出口43a、43bを、前記不活性ガス流路56に開口する。そして、該流路56を流れるシール用不活性ガスは、純水導出管46bの終端部から排出される。

したがって、図4に示されるシール用不活性ガス導入管57a、57b、流量調節器58a、58b、不活性ガス導出主管53及びシール用不活性ガス導出管59a、59bは設けられていない。

また、バブリング処理に用いる不活性ガスが多量の場合は、図に示す如く、シール用不活性ガス導出管61a、61bを前記不活性ガス流路56の適宜な位置、例えば前記バブリング用不活性ガス導出口43a、43bから離れた位置に接続する。前記不活性ガス導出管61a、61bは不活性ガス導出主管62に夫々接続されている。

このように、前記溶存酸素低減装置60は、バブリング槽内を通した不活性ガ

スをシール用ガスとして使用することにより、溶存酸素量 1 p p b 以下の純水を得ることができると共に、前記溶存酸素低減装置 4 0 に比べて不活性ガスの使用量の大幅な低減や流量調節器の省略等が図れ、コストダウンを図ることができる。

なお、前記溶存酸素低減装置 4 0, 6 0 は、2 塔のバブリング槽を備えているが、バブリング槽の数は任意に設定することができる。また、バブリング槽を複数設けた場合、全てのバブリング槽や配管部分を上記のような二重構造にすることなく、下流側のバブリング槽や配管部分を二重構造としてシールするだけでも、従来より溶存酸素濃度が低い液を得ることが可能である。

図 6 は、図 4 に示す溶存酸素低減装置 4 0 のバブリング槽を 4 塔にした実験装置を用いて溶存酸素濃度 7 0 0 0 p p b の原水进行处理した実験結果に基づく気液比と溶存酸素濃度の関係を示す図である。

溶存酸素の測定器には、前記 O r b i s h e r e を用いた。

図 6 は、窒素と水の供給比率（気液比＝窒素  $[Nm^3 / 時]$  / 水  $[m^3 / 時]$ ）に対する第 3 バブリング槽及び第 4 バブリング槽で処理した純水の溶存酸素濃度を表している。また、図 6 において、△印及び○印は、シール用不活性ガス流路に窒素ガスを導入せず、バブリング槽等の周囲の雰囲気を大気状態、すなわち酸素濃度 2 1 % の状態とした場合の第 3 バブリング槽（△印）及び第 4 バブリング槽（○印）の純水導出口の溶存酸素濃度を示し、▲印及び●印は、シール用不活性ガス流路に窒素ガスを導入してシールし、バブリング槽等の周囲の酸素濃度を 4 0 p p m とした場合の第 3 バブリング槽（▲印）及び第 4 バブリング槽（●印）の純水導出口の溶存酸素濃度を示している。

この図から明らかなように、バブリング槽等の周囲の酸素濃度を 4 0 p p m とした場合、気液比が 0. 7 のときに第 3 バブリング槽から溶存酸素量 6 p p b の純水が得られ、第 4 バブリング槽からは溶存酸素量 0. 6 p p b の純水が得られることがわかる。一方、窒素ガスでシールしない状態では、気液比が同様に 0. 7 のときに第 3 バブリング槽から溶存酸素量 2 0 p p b の純水が、第 4 バブリング槽から溶存酸素量 1 0 p p b の純水が得られた。また、窒素ガスでシールしない装置では、気液比を増加させても溶存酸素をある程度以下にするのは極めて困難であることがわかる。

上記実験は、シール用不活性ガス流路における酸素濃度を40ppmとしたが、該酸素濃度を低く、例えば1ppmにすれば、処理液中の溶存酸素濃度を更に低減することが可能である。また、上記実験では、外槽をPVCで形成したが、シール用不活性ガス流路における酸素濃度を、例えば40ppm以下に保つことができる材料ならば各種のものを使用することが可能であり、例えば金属を用いてもよい。

このように、液中に不活性ガスをバブリングして液中の溶存酸素を除去する溶存酸素低減装置において、装置を構成するバブリング槽やバブリング処理後の液が流れる配管を二重構造とし、その間を不活性ガスでシールすることにより、より少ない不活性ガス量で多くの溶存酸素を除去することができ、例えば、半導体産業で用いる超純水中の溶存酸素量を容易に1ppb以下にすることができる。

図7は、図1に示す溶存酸素低減装置における純水の流速と酸素の除去効率との関係を示す図である。

図1に示す溶存酸素低減装置20において、前記不活性ガス噴出ノズル25から純水中に噴出する窒素ガス量を $0.3\text{Nm}^3/\text{h}$ の一定とし、前記液導入口21から前記バブリング槽24内に溶存酸素濃度が約100ppbの純水を流量を変化させて導入し、そのときの酸素除去効率（酸素除去量／原水酸素量）を測定した。なお、前記バブリング槽24の内径は130mmであり、水面高さは約2500mmとした。その結果を図7に示す。

図7から明らかなように、純水の流速が $1.6\text{cm}/\text{秒}$ を超えてレイノルズ数が約2300以上の乱流遷移領域になると、酸素除去効率が急激に向上することが分かる。

これを気液比の関係から見ると、ガス量が一定で純水の流速が高くなっていることから、ガス量に対する純水量が増大していること、即ち、気液比が低い状態でも溶存酸素を効率よく除去していることになる。

このように、純水の流速を $1.6\text{cm}/\text{秒}$ 以上により、溶存酸素の除去効率が向上するが、純水の流速を上げていくと、気泡が水流に同伴されて流下する現象を生じるようになる。例えば、本実施例における気泡の平均粒径は約7mmであり、静置した純水中における気泡の平均上昇速度は約 $90\text{cm}/\text{秒}$ で

あった。このようなバブリング操作においては、気泡径は一定ではなく、分布を有しているため、平均値よりも小さな気泡が存在する。したがって、小さな気泡が下方への水流に同伴されることなく、全ての気泡を上方に浮上させることができる流速は、気泡の平均上昇速度の $1/10$ 以下にすればよいことが、他の実験により確認されていることから、純水の流速の上限は、一般に $9.0\text{ cm/秒}$ となる。

即ち、純水中に気泡となって導入された不活性ガスの全てを上方に上昇させるためには、純水の最大流速を $9.0\text{ cm/秒}$ 以下にする必要があるが、実用上は、酸素除去効率の向上効果や、純水を送液するポンプの経済性等を考慮すると、レイノルズ数に換算して約 $2300\sim$ 約 $5000$ の範囲になるように流速を設定することが好ましい。

また、純水の流速を $1.6\sim 9.0\text{ cm/秒}$ の範囲に設定することは、導入される原水中の溶存酸素濃度が $100\text{ ppb}$ 程度あるいはそれ以下の場合に特に有効である。

図8は、バブリング用窒素ガス量が一定の状態、純水の流速が $0.9\text{ cm/秒}$ の場合と、純水の流速を $1.8\text{ cm/秒}$ （レイノルズ数約 $2590$ ）及び $2.3\text{ cm/秒}$ （レイノルズ数約 $3360$ ）としたときの原水中の溶存酸素濃度と処理済の純水中の溶存酸素濃度との関係を示したものである。

図8から明らかなように、原水中の溶存酸素濃度が $1000\text{ ppb}$ に近い場合には、処理済の純水中の溶存酸素濃度はいずれの流速の場合もほとんど同じであるが、原水中の溶存酸素濃度が $100\text{ ppb}$ 程度になると、純水の流速を高くすることにより、処理済の純水中の溶存酸素濃度を極めて低くできる。即ち、酸素除去効率が向上していることが分かる。なお、原水中の溶存酸素濃度が高い場合でも、気液比が大きくなっているため、少量の不活性ガス量で純水をバブリング処理できるという効果はある。

このように、純水の流速を $1.6\sim 9.0\text{ cm/秒}$ の範囲に設定すると、溶存酸素濃度が $100\text{ ppb}$ 以下の純水の溶存酸素をさらに低減乃至除去するのに好適であることから、純水中の溶存酸素濃度を $10\sim 100\text{ ppb}$ に低減する通常の溶存酸素低減装置の後段に、純水の流速を $1.6\sim 9.0\text{ cm/秒}$ の範囲に設



定したバブリング槽を配設することにより、シリコンウェハ表面の洗浄工程等、特定の半導体製造工程に必要な、溶存酸素濃度10ppb以下の半導体純水を、必要十分な量だけ容易に得ることができる。

また、純水中の溶存酸素濃度を10～100ppbに低減する通常の溶存酸素低減装置と純水の流速を1.6～9.0cm/秒の範囲に設定したバブリング槽とを接続する配管に分岐管を接続すれば、溶存酸素濃度が100ppb程度の純水を使用可能とする使用先に、前記分岐管から溶存酸素濃度10～100ppbの純水を送ることができる。

さらに、前記各実施例における溶存酸素低減装置を、純水使用設備の近傍に配置することにより、最終バブリング槽に接続される純水導出管の長さを短くすることができ、純水導出管にかかるコストを低減できる。

#### 産業上の利用可能性

以上のように、本発明の溶存酸素低減装置によれば、溶存酸素の極めて少ない液体を得ることができるので、半導体用純水の供給に最適であるが、これ以外に、溶存酸素が少ないので配管等の錆の発生を抑えることができ、例えばボイラー用純水、原子炉冷却用純水等に利用しても好適である。また、溶存酸素が少ないので発火の危険が少ないことを利用して、石油の採掘の際の、油田加圧用純水としても有効に利用でき、さらに、成分の酸化による変質も抑えることができるので、飲料用原水等に利用することもできる。

## 請 求 の 範 囲

1. 液導入口と液導出口と不活性ガス導出口とを有するバブリング槽と、該バブリング槽内に配置した不活性ガス噴出ノズルと、前記液導出口に接続された液導出管とで構成され、前記バブリング槽及び前記液導出管が、25℃における酸素透過係数が $10^{-9} \text{ cc} \cdot \text{cm} / \text{cm}^2 \cdot \text{sec} \cdot \text{atm}$ 以下である溶存酸素低減装置。
2. 前記バブリング槽の槽壁及び前記液導出管の管壁は、25℃における酸素透過係数が $10^{-9} \text{ cc} \cdot \text{cm} / \text{cm}^2 \cdot \text{sec} \cdot \text{atm}$ 以下の低酸素透過材料で作られている請求項1記載の溶存酸素低減装置。
3. 前記低酸素透過材料は、ポリビニリデンフルオライド、ポリエーテルエーテルケトン、ポリフェニレンサルファイドのいずれかである請求項2記載の溶存酸素低減装置。
4. 前記バブリング槽の槽壁及び前記液導出管の管壁は、内周面に不動態化等の耐食性被覆処理を施した金属、内周面を樹脂で被覆した金属、外周面を金属で被覆した樹脂のいずれかで作られている請求項1記載の溶存酸素低減装置。
5. 前記バブリング槽の槽壁及び前記液導出管の管壁は、内壁と外壁との間に不活性ガス流路を有する二重壁である請求項1記載の溶存酸素低減装置。
6. 前記不活性ガス流路は、前記不活性ガス導出口に連設している請求項5記載の溶存酸素低減装置。
7. 前記バブリング槽内を流下する液体が純水であり、かつ、流下する純水の流速は、 $1.6 \sim 9.0 \text{ cm} / \text{秒}$ の範囲に設定されている請求項1記載の溶存酸素低減装置。

FIG. 1

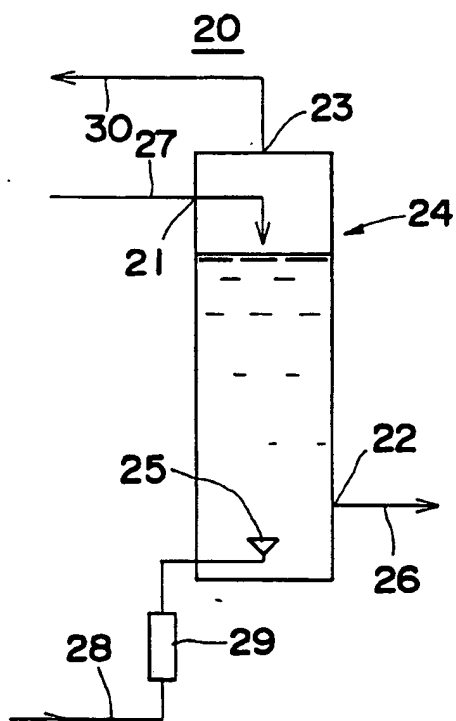


FIG. 2

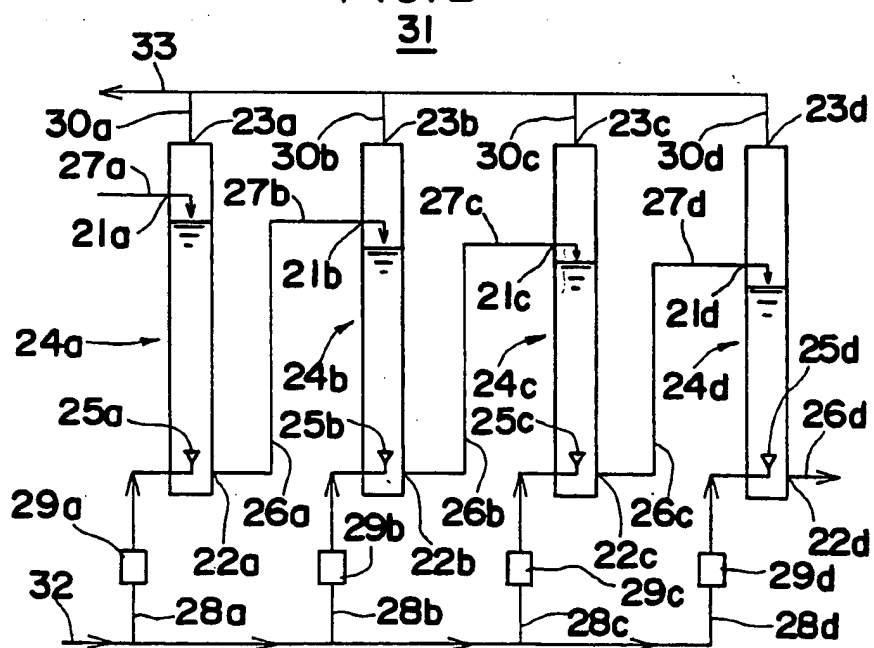


FIG. 3

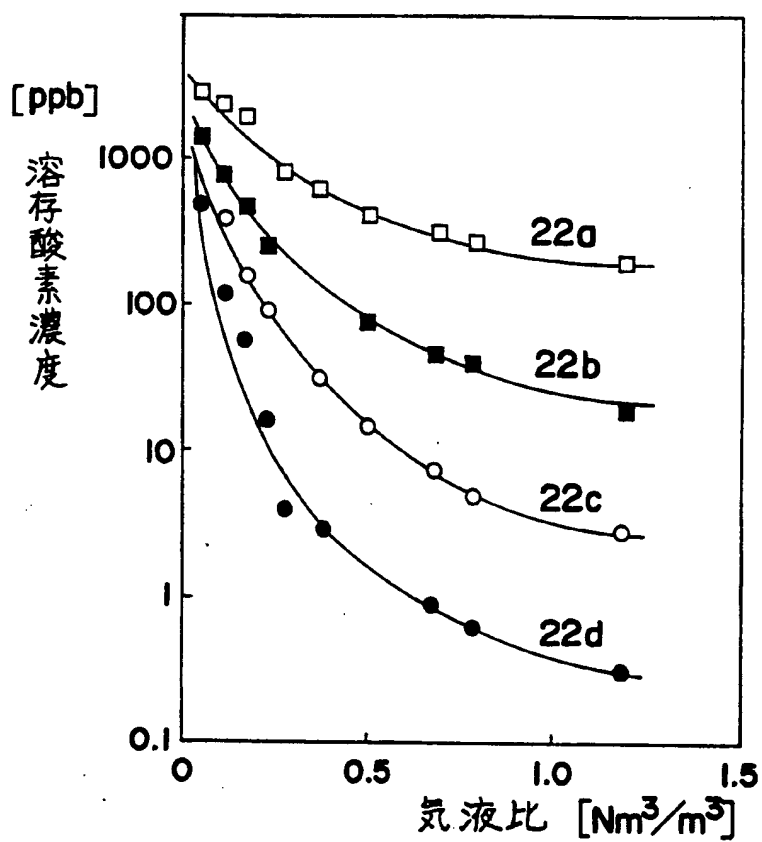


FIG. 4

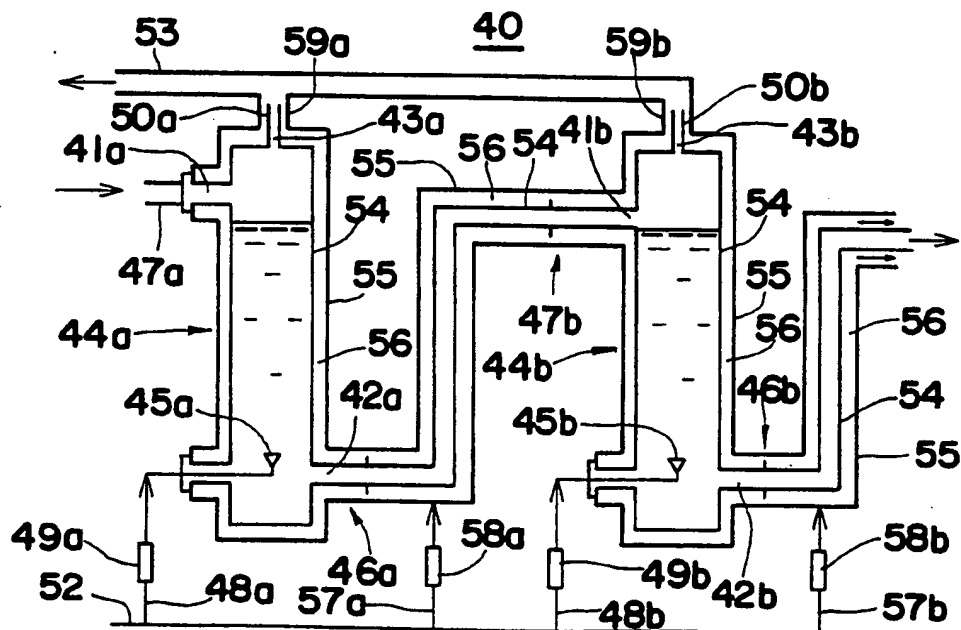


FIG. 5

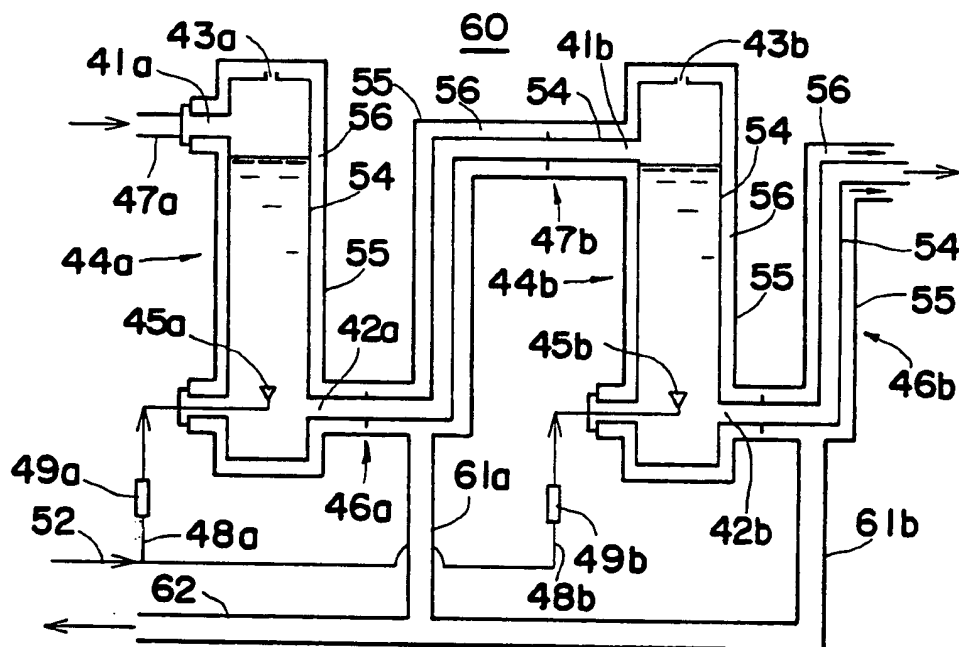


FIG. 6

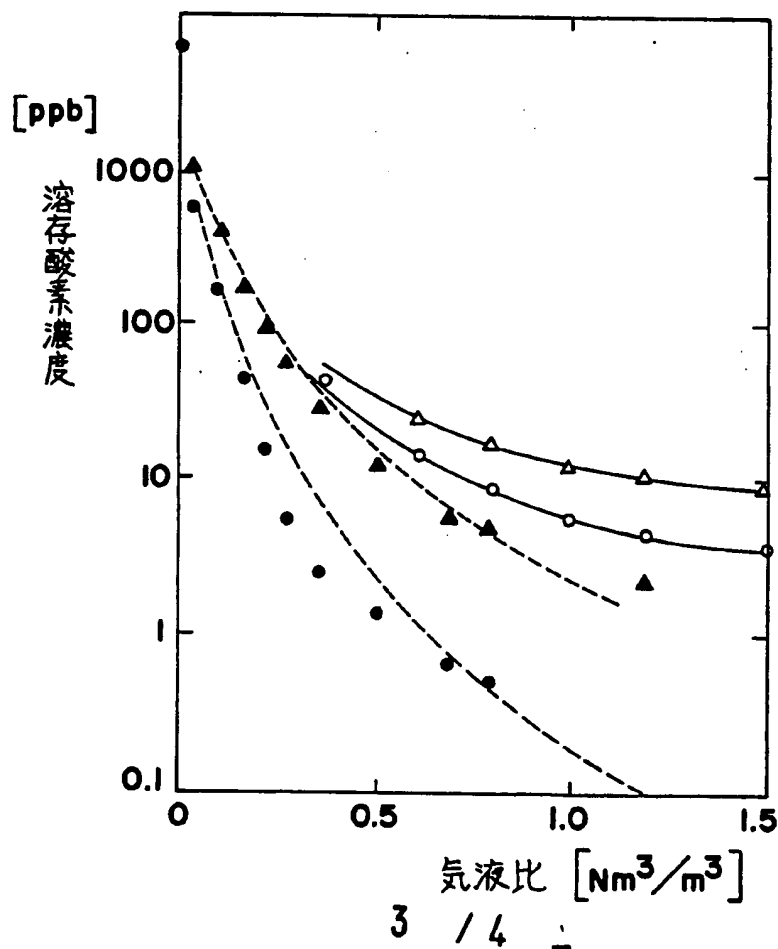


FIG. 7

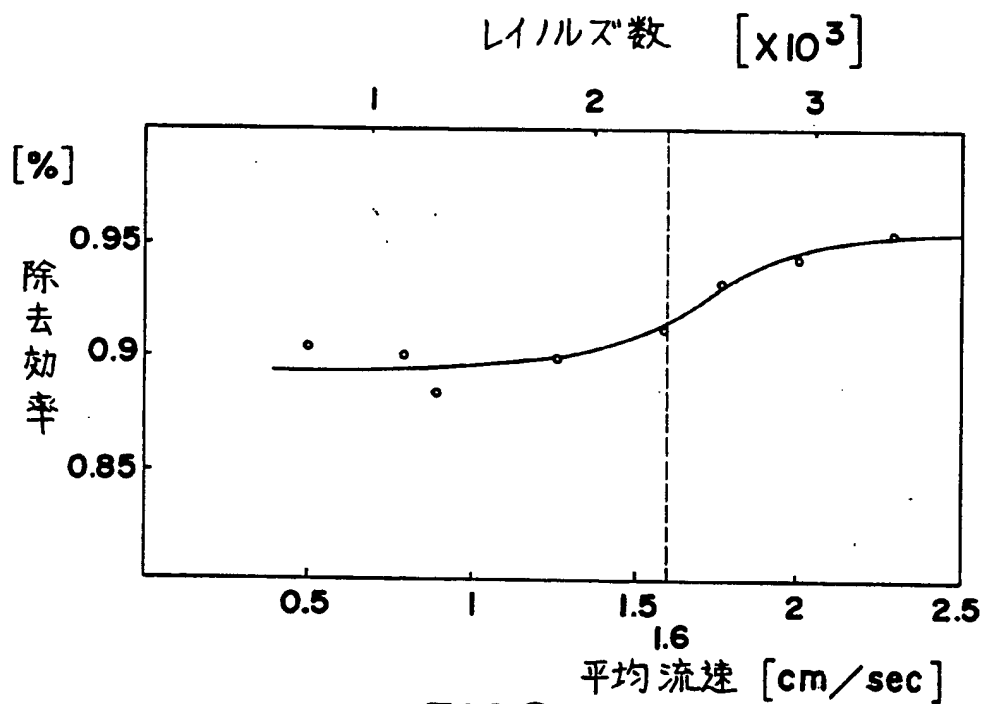
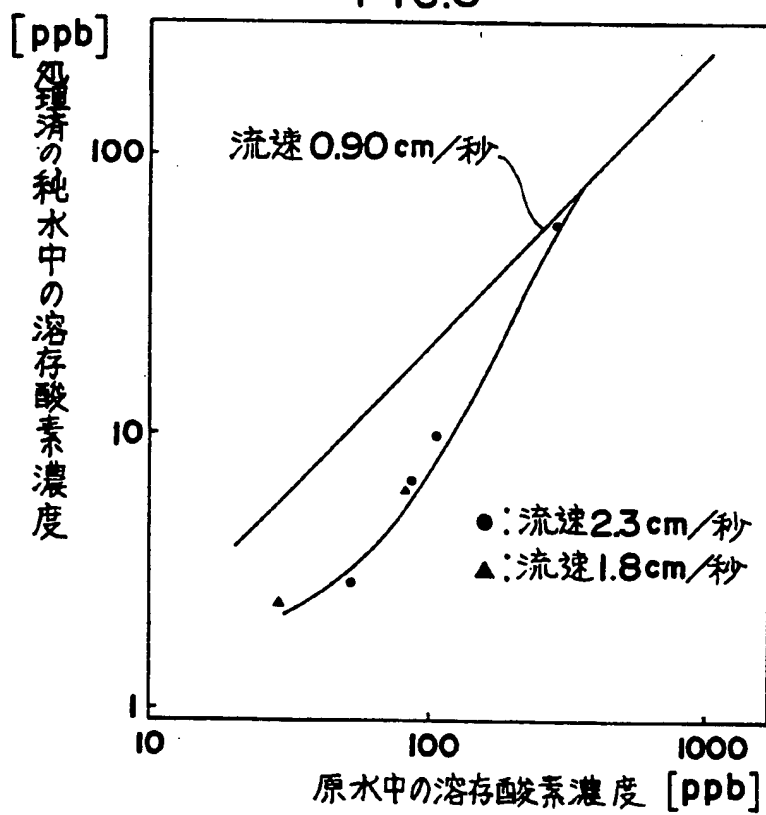


FIG. 8



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP94/00601

<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b> Int. Cl <sup>5</sup> B01D19/00, C02F1/20 According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
<b>B. FIELDS SEARCHED</b> Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) Int. Cl <sup>5</sup> B01D19/00, C02F1/20 Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Jitsuyo Shinan Koho 1926 - 1994 Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971 - 1994 Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)		
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP, A, 61-68107 (Hitachi Plant Eng. & Construction Co., Ltd.), April 8, 1986 (08. 04. 86), Lines 11 to 20, upper left column, page 3 & US, A, 4742946 & EP, A1, 191984	1, 7
A	JP, A, 2-222763 (Shinko Pantec Co., Ltd.), September 5, 1990 (05. 09. 90), Lines 10 to 15, upper left column, page 3	1-4
A	JP, A, 2-17994 (Toshiba Corp.), January 22, 1990 (22. 01. 90), Lines 16 to 18, left column, page 1, (Family: none)	1-4
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search June 7, 1994 (07. 06. 94)		Date of mailing of the international search report June 28, 1994 (28. 06. 94)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office Facsimile No.		Authorized officer Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))		
Int. Cl. B01D19/00, C02F1/20		
B. 調査を行った分野		
調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))		
Int. Cl. B01D19/00, C02F1/20		
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの		
日本国実用新案公報 1926-1994年 日本国公開実用新案公報 1971-1994年		
国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)		
C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP, A, 61-68107 (日立プラント建設株式会社), 8. 4月. 1986 (08. 04. 86), 第3頁左上欄第11-20行 & US, A, 4742946 & EP, A1, 191984	1, 7
A	JP, A, 2-222763 (神鋼パンテック株式会社), 5. 9月. 1990 (05. 09. 90), 第3頁左上欄第10-15行 (ファミリーなし)	1-4
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。		
* 引用文献のカテゴリー 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技术水準を示すもの 「E」 先行文献ではあるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日 若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す) 「O」 口頭による開示、使用、展示等に関する文献 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日 の後に公表された文献 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と 矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のため に引用するもの 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規 性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文 献との、当業者にとって目明である組合せによって進歩性 がないと考えられるもの 「&」 同一パテントファミリー文献		
国際調査を完了した日	国際調査報告の発送日	
07. 06. 94	28.06.94	
名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/JP) 郵便番号100 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官 (権限のある職員) 野田直人	4 D 6 9 5 3
電話番号 03-3581-1101 内線 3422		



C (続き)、 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の 号
A	JP, A, 2-17994 (株式会社 東芝), 22. 1月. 1990 (22. 01. 90), 第1頁左欄第16-18行 (ファミリーなし)	1-4